

Über Flavolin- und Flavylumcyanine

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
WALTER HALDEMANN
aus Basel-Stadt

1956

Juris-Verlag Zürich

1961

Über Flavolin- und Flavylumcyanine

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
WALTER HALDEMAN
aus Basel-Stadt

Juris-Verlag Zürich

1961

Genehmigt von der Philosophisch - Naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. WIZINGER
und Dr. H. DAHN.

Basel, den 27. November 1956

Prof.Dr. E. Wenk
Dekan

Herrn WALTER HALDEMANN wurde von der Philosophisch - Natur-
wissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 27. No-
vember 1956 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am
27. November 1956 genehmigten Inauguraldissertation drucken
zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

"Ueber Flavolin- und Flavylumcyanine"

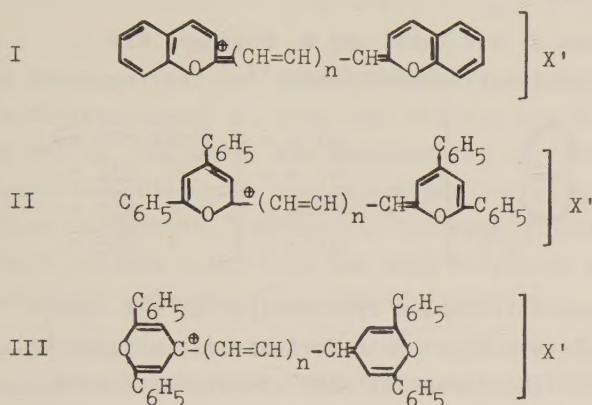
kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

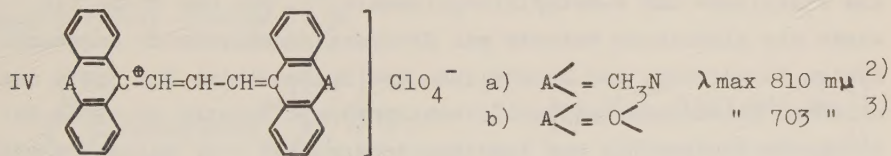


UEBER FLAVOLIN- UND FLAVYLIUMCYANINE

In den Jahren 1933-35 wurden von O. Riester und R. Wizinger die ersten symmetrischen Pirylocyanine der Typen I - III dargestellt.¹⁾



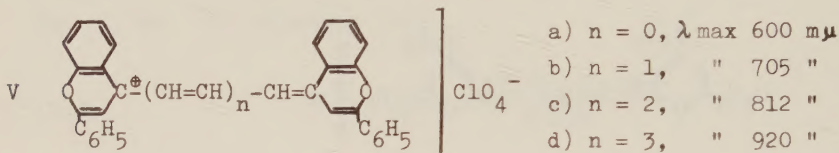
Diese Pirylocyanine absorbieren bei längeren Wellen als die entsprechenden Pyridinocyanine. Man könnte sich durch diesen Befund verleiten lassen anzunehmen, dass die Pirylocyanine ganz allgemein tiefer farbig sind als die Pyridinocyanine. Ein solcher Rückschluss wäre jedoch voreilig. Spätere Untersuchungen haben nämlich ergeben, dass auch der umgekehrte Fall eintreten kann. So absorbieren die Acridinomethine bei längeren Wellen als die Xanthylomethine, z.B.



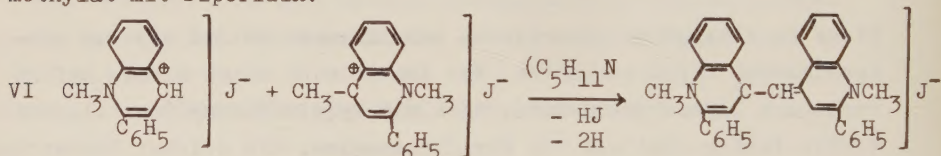
Diese Tatsachen deuten daraufhin, dass das Pirylium- und das Pyridiniumsystem auf Anellierung und Anbringung von Arylgruppen in α - und γ -Stellung sehr verschieden stark ansprechen. Um diese

interessanten Beziehungen klar zu erfassen, ist es nötig, systematisch die analogen Reihen der Pyrylo- und Pyridinocyanine mit und ohne Anellierung, mit und ohne Phenylgruppen in α - und γ -Stellung zu untersuchen. Im Folgenden sei zu dieser Problemstellung ein kleiner Beitrag geliefert.

Vor einigen Jahren haben H. von Tobel und R. Wizinger die symmetrischen Flavylcyanine (V) beschrieben ⁴⁾.

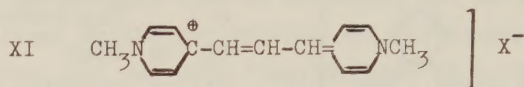


Nunmehr haben wir die entsprechenden Pyridinocyanine mit $-\text{NCH}_3$ -Ringschluss dargestellt. Das Monomethin wurde erhalten durch Erhitzen von 2-Phenylchinolinjodmethyolat und 2-Phenyllepidinjodmethyolat mit Piperidin:

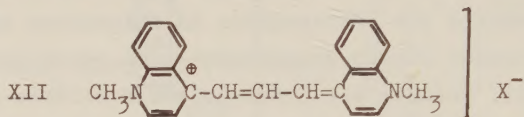


Diese Reaktion entspricht der Bildung von Cyaninblau aus Chinolinium- und Lepidiniumsalz und derjenigen des Flavylmonomethins aus Flavylum- und 4-Methylflavylumsalz ⁴⁾. Für das Trimethin wurde die klassische Methode mit Orthoameisensäureester angewandt. Einige Vorversuche zur Darstellung des Pentamethins mit Hilfe des üblichen Malondialdehyddianilid-chlorhydrats führten zu einem Gemisch von Pentamethin und Kondensationsprodukt 1:1, dagegen verlief die Kondensation mit Propargylacetal in Pyridin erfolgreich. Die Synthese des Heptamethins gelang mit dem vielfach angewandten Chlorid des Glutacondialdehyd-di-N-methylanilids bei Verwendung von Natriummethyolat als Kondensationsmittel.

Der Grundkörper (XI) hat sein Maximum bei $603 \text{ m}\mu$ ⁶⁾.



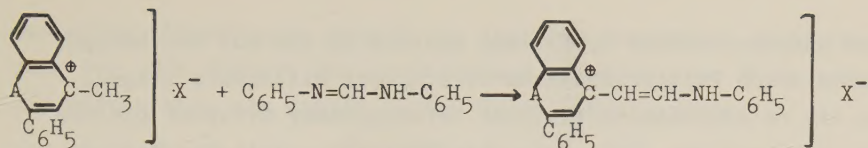
Die Einführung von Phenylresten in die vier α -Stellungen (X a) hat den relativ geringen bathochromen Effekt von gesamthaft nur rund $40 \text{ m}\mu$ zur Folge. Wesentlich stärker wirkt die Anellierung wie aus dem Vergleich des Pyridinomethins XI, $\lambda_{\text{max}} 603 \text{ m}\mu$, mit dem Chinotrimethin XII, $\lambda_{\text{max}} 706 \text{ m}\mu$,



und dem Acridinotrimethin IV a), $\lambda_{\text{max}} 810 \text{ m}\mu$ hervorgeht; die bathochromen Effekte machen also rund 100 bzw. $200 \text{ m}\mu$ aus, d.h. rund das Fünffache der Phenylierung. Geringfügig ist auch die Wirkung der Phenylierung beim Uebergang von den Bis-[4-l-methylchinolin]-cyaninen zu den Bis-[4-(1-methyl-2-phenylchinolin)]-cyaninen; der bathochrome Effekt bewegt sich in der Grössenordnung von $20 \text{ m}\mu$ (z.B. bei VII und XII $17 \text{ m}\mu$).

Da die unsubstituierten Porylo- und Benzopyrylocyanine mit γ -ständiger Methinkette noch nicht bekannt sind, können über die Wirkung der Anellierung und Phenylierung noch keine zahlenmässigen Angaben gemacht werden, wohl aber ist es möglich, die relative Wirkung abzuschätzen. Das Bis-[4-(2.6-diphenylporylo)]-trimethincyanin (III, $n = 1$) zeigt $\lambda_{\text{max}} 680 \text{ m}\mu$ ¹⁾, das Flvylotrimethin $703 \text{ m}\mu$ ⁴⁾ und das Xanthylotrimethin IV b) ³⁾ $705 \text{ m}\mu$. Die Maxima liegen also nahe beieinander. Dies bedeutet, dass im Gegensatz zu den γ -Pyridinocyaninen bei den γ -Porylocyaninen die Wirkungen der Anellierung und Phenylierung sich nur wenig unterscheiden. So wird es verständlich, dass durch Anellierung die Pyridinocyanine die Porylocyanine überholen können.

Erhitzt man 2-Phenyllepidiniumjodmethylat bzw. 4-Methylflavylumperchlorat mit Diphenylformamidin, so bilden sich unter Abspaltung von Anilin die Anilidsalze der entsprechenden ω -Aldehyde:



a) A = $\text{CH}_3\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, orangerot, λ_{max} 495 m μ (Aethanol)

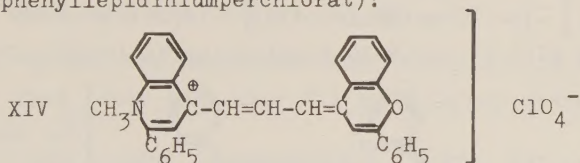
b) A = $\text{O} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, orangerot, λ_{max} 492 m μ (Nitromethan)

Daneben entstehen auch gewisse Mengen der Trimethine, doch ist die Abtrennung durch Extrahieren mit Alkohol leicht möglich.

Das Jodid XIII a) lässt sich über die freie Schiffische Base leicht in das Perchlorat überführen. Für manche Kondensationen ist die Verwendung der Schiffischen Base bzw. des Perchlorats zweckmässiger als die des Jodids. Mit diesen beiden neuen ω -Aldehydderivaten lässt sich nun eine grosse Zahl unsymmetrischer Methine und Merocyanine bequem darstellen.

Wir haben eine ganze Reihe solcher Farbstoffe aufgebaut unter Verwendung sowohl der in der Methinchemie üblichen Ausgangsmaterialien als auch einiger bisher kaum benutzter Komponenten mit aktiver Methyl- bzw. Methylengruppe. Ihre eingehende Besprechung muss einer besonderen Abhandlung vorbehalten bleiben. An dieser Stelle seien nur einige Substanzen angeführt, die für das hier zur Erörterung stehende Problem von besonderem Interesse sind.

Als Typus bemerkenswert ist das [4-(1-methyl-2-phenylchinolin)] - [4-flavylo] - trimethincyaninperchlorat XIV (aus XIII b) und 1-Methyl-2-phenyllepidiniumperchlorat):

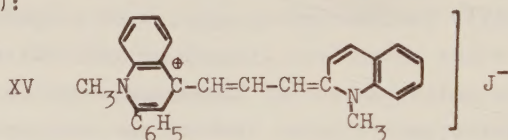


Lösungsfarbe violett, λ_{max} 598 m μ (in Aethanol)

Auf den ersten Blick könnte die relativ kurzwellige Absorption merkwürdig erscheinen. Dieses Farbsalz ist das Zwischenglied zwischen dem Flavylotrimethin (Vb) und dem analogen 2-Phenylchinolin-trimethin (VII). Nach der bekannten "Mittelwertsregel"⁷⁾ soll bei

einem unsymmetrischen Cyanin das Maximum in dem aus den beiden symmetrischen Muttersubstanzen errechneten Mittelwert liegen, wenn die beiden Endglieder trotz verschiedener Struktur gleiche Basizität besitzen. Bei ungleicher Basizität würde das Maximum nach umso kürzeren Wellen zurückfallen je grösser der Unterschied der Basizität ist.⁸⁾ Nun wirkt -O- wesentlich schwächer basizitätsverstärkend als -NCH₃-, d.h. Farbsalz XIV ist trotz scheinbarer Symmetrie im Formelbild hinsichtlich der Basizitäten der Endglieder stark unsymmetrisch. Dementsprechend zeigt das Maximum die starke Abweichung von -116 mμ (Mittelwert aus V b) und VII: 714mμ).

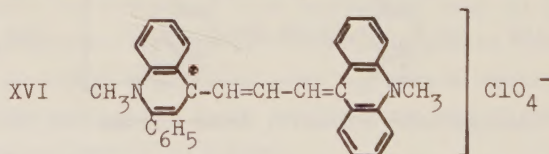
Gering wird die negative Abweichung vom Mittelwert, wenn dem 1-Methyl-2-phenylchinolinring am andern Ende der Methinkette einer der in der Methinchemie üblichen N-alkylierten Stickstoffheterocyclen gegenüber steht, wie z.B. der Indolin-, Benzoazol-, Benzthiazol- oder Chinolinring in 2- bzw. 4-Stellung. Als Beispiel sei angeführt das [4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)]-[2-(1-methylchinolin)]-trimethincyanin XV (aus der Base von XIII a) und Chinaldinjodmethylat):



Lösungsfarbe blau, λ_{max} 663 mμ (in Aethanol);

Abweichung vom Mittelwert -2 mμ

Auffallend stark ist aber die Abweichung beim [4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)]-[9-(10-methylacridin)]-trimethincyanin XXI (aus der Base von XIII a) und 9.10-Dimethylacridiniumperchlorat):

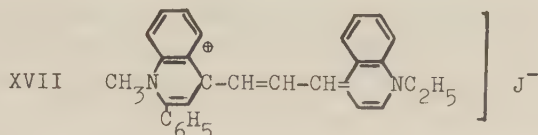


Lösungsfarbe blau, λ_{max} 675 mμ (in Aethanol)

Der Mittelwert wäre 766 mμ. Die Abweichung erreicht also die hohe Zahl von -91 mμ, trotzdem beide Ringsysteme das gleiche Auxochrom

enthalten. Dies deutet daraufhin, dass das unbesetzte Elektronen-paar der $-NCH_3$ -Gruppe des Acridinrings in geringerem Masse antei-lig werden kann als dasjenige des Phenylchinolinrings.

Die durch die geringere Basizität des Acridinsystems hervorgeru-fene negative Abweichung vom Mittelwert hat zur Folge, dass das Acridinmethin bei kürzeren Wellen absorbiert als das entsprechende Chinolinmethin XVII (aus der Base von XIII a) und (Lepidinjodme-thylat):

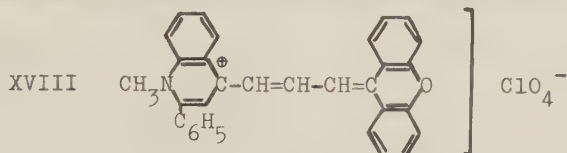


Lösungsfarbe grünblau, λ_{max} 718 $\text{m}\mu$ (in Aethanol)

Mittelwert 716 $\text{m}\mu$

Beim Uebergang zum unsymmetrischen Acridinmethin XVI wirkt die Anellierung also beachtlich hypsochrom ($-43 \text{ m}\mu$).

Nun wird auch verständlich, dass beim [4-(1-Methyl-2-phenyl-chinolin)] - [9-xanthyl]-trimethincyanin XVIII (aus 1-Methyl-2-phenyllepidiniumperchlorat und Methylenxanthen- ω -aldehyd³) die Abweichung nach kürzeren Wellen ganz besonders gross wird:

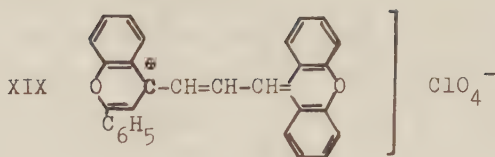


Lösungsfarbe blaurot, λ_{max} 510 $\text{m}\mu$ (in Nitromethan)

Sie beträgt $-203 \text{ m}\mu$! (Mittelwert 713 $\text{m}\mu$)

Vergleichen wir mit dem unsymmetrischen Flavylmethin XIV, so stellen wir fest, dass auch hier die Anellierung stark hypso-chrom gewirkt hat.

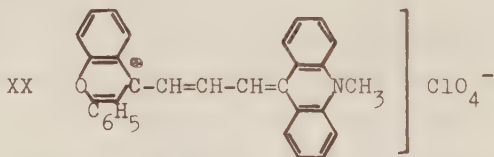
Hypsochrome Wirkung der Anellierung begegnet uns auch beim Ver-gleich des symmetrischen Flavylotrimethins V b mit dem [4-Fla-vylo] - [9-xanthyl]-trimethin XIX (aus 9-Methylenxanthen- ω -alde-hyd und 4-Methylflavylumperchlorat):



Lösungsfarbe blaugrün, λ_{max} 660 $\text{m}\mu$ (in Nitromethan)

Das Maximum des symmetrischen Xanthylo-methins (709 $\text{m}\mu$) liegt nahezu an der gleichen Stelle wie dasjenige des symmetrischen Flavylotrimethins (705 $\text{m}\mu$). Der Mischtyp aber zeigt eine Abweichung vom Mittelwert (704 $\text{m}\mu$) von -44 $\text{m}\mu$, weil das Xanthensystem schwächer basisch ist als das Flavyliumsystem.

Im Gegensatz hierzu stellen wir bathochrome Wirkung der Anellierung fest beim Uebergang vom [4-Flavyl]-[4-(1-methyl-2-phenylchinolin)]-trimethin XIV (λ_{max} 598 $\text{m}\mu$) zum [4-Flavyl]-[9-(10-methylacridin)]-trimethin XX (aus XIII b) und 9,10-Dimethylacridinium-perchlorat):



Lösungsfarbe grünstichig blau, λ_{max} 675 $\text{m}\mu$ (in Nitromethan)

Dies ist durchaus verständlich. Das N-Methylacridinsystem ist weniger basisch als das 1-Methyl-2-phenylchinolinsystem. Bei XX ist der Unterschied der Basizitäten der Endglieder also geringer als bei XIV. Infolgedessen wird auch die Abweichung vom Mittelwert geringer; sie sinkt von -116 $\text{m}\mu$ bei XIV auf -80 $\text{m}\mu$ bei XX. Da ausserdem der Mittelwert bei XX mit 755 $\text{m}\mu$ grösser ist als bei XIV mit 714 $\text{m}\mu$, wirkt sich gesamthaft die Anellierung hier bathochrom aus.

Wenn durch Anellierung an einem Endglied eines unsymmetrischen Cyanins der Unterschied der Basizitäten verringert wird, nimmt die Abweichung vom Mittelwert ab, wird er vergrössert, so nimmt die Abweichung vom Mittelwert zu. Es hängt nun von der Grösse dieser Abweichung ab, ob der ursprüngliche bathochrome Einfluss der Anellierung überkompensiert wird oder nicht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bis-[4-(1-methyl-2-phenylchinolin)]-monomethincyaninjodid (VI):

400 mg 2-Phenylchinolinjodmethylat, 400 mg 2-Phenyllepidinjodmethylat⁹⁾, 8 ccm Piperidin 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. Auskristallisierten Farbstoff in Chloroform lösen und durch Ueberschichten Tetrachlorkohlenstoff wieder abscheiden; umkristallisieren aus Aethanol. Goldglänzende Kristalle. Schmp. 253/54°. Lösungsfarbe blau, $\lambda_{\max}$ 608 m μ (in Aethanol).

C₃₃H₂₇N₂J (578.2) Ber. C 68.51 H 4.71 Gef. C 68.56 H 4.73

Bis-[4-(1-methyl-2-phenylchinolin)]-trimethincyaninjodid (VII):

700 mg 2-Phenyllepidinjodmethylat, 150 mg Orthoameisensäure-äthylester, 8 ccm Acetanhydrid 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. Umkristallisieren aus Eisessig. Goldglänzende Nadelchen. Schmp. 273/75°. Lösungsfarbe grünblau, $\lambda_{\max}$ 723 m μ (in Aethanol).

C₃₅H₂₉N₂J (604.2) Ber. C 69.53 H 4.84 Gef. C 69.25 H 4.93

Bis-[4-(1-methyl-2-phenylchinolin)]-pentamethincyaninjodid (VIII):

1.3 g 2-Phenyllepidinjodmethylat, 250 mg Propargylacetal, 10 ccm Pyridin 20 Min. auf 80° erhitzen. Nach dem Erkalten 100 ccm Wasser zugeben. Umkristallisieren aus Aethanol. Goldglänzende Nadelchen. Schmp. 251/53°. Lösungsfarbe grün, $\lambda_{\max}$ 837 m μ (in Aethanol).

C₃₇H₃₁N₂J (630.2) Ber. C 70.47 H 4.96 Gef. C 70.40 H 4.99

Bis-[4-(1-methyl-2-phenylchinolin)]-heptamethincyaninjodid (IX):

500 mg 2-Phenyllepidinjodmethylat, gelöst in 10 ccm Pyridin und methanolische Lösung von 250 mg Glutacondialdehyd-di-N-methylanilidchlorid mischen. Auf 40-50° erwärmen. Hinzugeben Lösung von 0.1 g Natriummethylat in 2 ccm Methanol. Goldglänzende Kristalle. Umkristallisieren aus Nitromethan. Schmp. 241/43°. Lösungsfarbe olivgrün, $\lambda_{\max}$ 960 m μ (in Nitromethan).

C₃₉H₃₃N₂J (656.2) Ber. C 71.34 H 5.07 Gef. C 71.41 H 5.11

[4-(1-methyl-2-phenylchinolin)]-[anilido]-dimethincyaninperchlorat (XIII a)):

1) Jodid. 10 g 2-Phenyllepidinjodmethylat, 6 g Diphenylformamidin in einem auf 120° vorgeheizten Oelbad im Laufe von 45 Min. auf 180° erhitzen. Sobald die Masse zu sintern beginnt, dauernd mit einem Spatel umrühren, damit sich abspaltendes Anilin entweichen kann. Rotes Pulver. Aus Aethanol umkristallisieren.

2) Freie Base. Zur Lösung des Jodids in heissem Aethanol 20%ige Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zutropfen. Kurz aufkochen und Wasser bis zur bleibenden Trübung zugeben. Orangerote Blättchen. Umkristallisieren aus Aethanol. Schmp. 155/57°.

3) Perchlorat. Aus der heissen alkoholischen Lösung der Base durch Zusatz der äquivalenten Menge 20%iger Ueberchlorsäure. Umkristallisieren aus Eisessig. Rote Nadelchen. Schmp. 223/25°. Lösungsfarbe orangerot, $\lambda_{\max}$ 495 m μ (in Aethanol).

C₂₄H₂₁O₄N₂Cl (436.6) Ber. C 65.98 H 4.85 Gef. C 65.89 H 4.89

[4-Flavylo]-[anilido]-dimethincyaninperchlorat (XIII b)):

3 g 4-Methylflavylumperchlorat, 2 g Diphenylformamidin unter gutem Umrühren 5 Min. im Oelbad auf 150° erhitzen. Zur Abtrennung von mitentstandenen Trimethin mit 100 ccm Aethanol aufkochen. Filtrat mit Wasser bis zur Trübung versetzen. Umkristallisieren aus Aethanol. Rote Nadelchen. Schmp. 214/15°. Lösungsfarbe orangerot, $\lambda_{\max}$ 492 m μ (in Nitromethan).

C₂₃H₁₈O₅NCl (423.6) Ber. C 65.79 H 4.57 Gef. C 65.63 H 4.83

[4-Flavylo]-[4-methyl-2-phenylchinolin]-trimethincyaninperchlorat (XIV):

100 mg XIII b), 100 mg 1-Methyl-2-phenyllepidiniumperchlorat, 10 ccm Pyridin kurz zum Sieden erhitzen; 2 ccm Acetanhydrid zugeben; 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. Umkristallisieren aus Nitromethan + Methanol. Grüngolden glänzende Kriställchen.

Schmp. 298/300°. Lösungsfarbe violett, $\lambda_{\max}$ 598 m μ (in Aethanol).

$C_{34}H_{26}O_5NCl$ (563.7) Ber. C 72.40 H 4.65 Gef. C 72.37 H 4.68

[4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)]-[2-(1-methylchinolin)]-trimethincyaninjodid (XV):

300 mg Base von XIII a), 250 mg N-Methylchinaldiniumjodid, 15 ccm Acetanhydrid 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. Farbsalz mit Aether ausfällen. Umkristallisieren aus Nitromethan + Methanol. Metallisch grünglänzende Nadelchen. Schmp. 247/49°. Lösungsfarbe blau, $\lambda_{\max}$ 663 m μ (in Aethanol).

$C_{29}H_{25}N_2J$ (528.1) Ber. C 65.91 H 4.77 Gef. C 65.34 H 4.90

[4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)]-[9-(10-methylacridin)]-trimethincyaninperchlorat (XVI):

700 mg Base von XIII a), 600 mg 9.10-Dimethylacridiniumperchlorat²⁾, 20 ccm Acetanhydrid 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. Farbstoff mit Aether ausfällen. Umkristallisieren aus Nitromethan. Metallisch grünglänzende Blättchen. Schmp. 250/53°. Lösungsfarbe blau, $\lambda_{\max}$ 675 m μ (in Aethanol).

$C_{33}H_{27}O_4N_2Cl$ (550.7) Ber. C 71.93 H 4.94 Gef. C 71.55 H 4.80

[4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)]-[4-(1-äthylchinolin)]-trimethincyaninjodid (XVII):

300 mg Base von XIII a), 300 mg Lepidinjodäthylat, 10 ccm Acetanhydrid 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. Goldglänzende Kristalle. Umkristallisieren aus Eisessig oder Nitromethan. Schmp. 240/42°. Lösungsfarbe grünblau, $\lambda_{\max}$ 718 m μ (in Aethanol).

$C_{30}H_{27}N_2J$ (542.2) Ber. C 66.42 H 5.02 Gef. C 66.38 H 5.08

[4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)]-[9-xanthylo]-trimethincyaninperchlorat (XVIII):

100 mg Methylenxanthen-w-aldehyd³⁾, 150 mg 1-Methyl-2-phenyllepidiniumperchlorat, 5 ccm Acetanhydrid 45 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. Nach dem Erkalten 4 ccm Eisessig zugeben. Metallisch

rotglänzende Kristalle. Umkristallisieren aus Eisessig. Schmp. 262/64°. Lösungsfarbe blaurot, $\lambda_{\max}$ 510 m μ (in Nitromethan).

$C_{32}H_{24}O_5NCl$ (551.7) Ber. C 71.44 H 4.50 Gef. C 71.37 H 4.55

[4-Flavylo]-[9-xanthylo]-trimethincyaninperchlorat (XIX):

100 mg Methylenxanthen -w-aldehyd, 150 mg 4-Methylflavylium-perchlorat, 5 ccm Acetanhydrid 15 Min. zu beginnendem Sieden erhitzen. Grünglänzende Kristalle. Umkristallisieren aus Nitromethan. Schmp. 251/53°. Lösungsfarbe blaugrün, $\lambda_{\max}$ 660 m μ (in Nitromethan).

$C_{31}H_{21}O_6Cl$ (524.6) Ber. C 70.93 H 4.03 Gef. C 70.58 H 4.33

[4-Flavylo]-[9-(10-methylacridin)]-trimethincyaninperchlorat (XX):

400 mg XIII b), 300 mg 9.10-Dimethylacridiniumperchlorat, 20 ccm Acetanhydrid bis zur Lösung erwärmen, 2 ccm Pyridin zugeben, 20 Min. auf dem Wasserbad weiter erhitzen. Farbstoff mit Aether ausfällen. Umkristallisieren aus Nitromethan + Methanol. Goldglänzende Nadelchen. Lösungsfarbe grünstichig blau, $\lambda_{\max}$ 675 m μ (in Nitromethan).

$C_{32}H_{24}O_5NCl$ (551,7) Ber. C 71.44 H 4.50 Gef. C 71.42 H 4.57

In der ungekürzten Fassung der Dissertation sind noch folgende Flavolin- und Flavyliumcyanine beschrieben:

2-Phenyl-1,4-dimethyl-chinoliniumjodid.

Das 2-Phenyllepidin wird mit einem Ueberschuss an Methyljodid in kleineren Portionen von 20 ccm in starkwandige Ampullen eingeschmolzen. Die Ampullen werden dann während zwei Stunden in siedendem Wasser erhitzt. Gelbe, prismenförmige Kristalle, Schmp. 185° (aus Alkohol) Lösungsfarbe gelb $\lambda_{\max}$ 327 m μ (in Alkohol).

Darstellung der Schiff'schen Base aus [4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)] - [anilido]-dimethincyaninjodid.

Zur Darstellung der Schiff'schen Base werden 5 gr des Jodids in Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man die berechnete Menge 20%iger NaOH und kocht anschliessend nochmals kurz auf. In die heisse Lösung gibt man solange Wasser hinzu bis eine Trübung entsteht. Nach einigem Stehen fällt die Schiff'sche Base in orangefarbenen Blättchen aus. Schmp. 155-157° (aus Alkohol)

[4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)] - [2-(1',3',3'-trimethylindolin)] - trimethincyaninperchlorat:

300 mg 1,2,3,3-Tetramethylindolinperchlorat (Fischerbasenperchlorat)
370 mg Base von XIIIa und 20ccm Essigsäureanhydrid 10 Min. am Rückflusskühler erhitzen. Der Farbstoff wird mit Aether ausgefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Goldglänzende Nadelchen. Schmp. 265-267°. Lösungsfarbe blau, $\lambda_{\max}$. 613 m μ (in Alkohol).

C₃₀H₂₉O₄N₂Cl (516,9) Ber. C 69,69 H 5,65 Gef. C 69,78 H 5,68

[4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)] - [2-(1-äthylbenzthiazol)] - trimethinjodid:

500 mg 2-Methyl-benzthiazol-jodäthylat, 600 mg Base von XIII a und 15 ccm Essigsäureanhydrid einige Min. zum Sieden erhitzen. Farbstoff mit Aether ausfällen. Umkristallisieren aus Nitromethan. Grün glänzende Nadelchen. Schmp. 222-224°. Lösungsfarbe blau, $\lambda_{\max}$. 640 m μ (in Alkohol).

C₂₈H₂₅N₂SJ (548,4) Ber. C 61,31 H 4,59 Gef. C 61,00 H 4,66

[4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)] - [2-(1-methylbenzoxazol)] - trimethinperchlorat:

200 mg ω -Anilidovinylbenzoxazolperchlorat und 170 mg 2-Phenyllepidinperchlorat in 6 ccm Pyridin ca. 5 Min. lang kochen. Grün glänzende Nadelchen. Schmp. 224-226° (aus Alkohol) Lösungsfarbe rotblau, $\lambda_{\max}$. 605 m μ (in Alkohol).

C₂₇H₂₃O₅N₂Cl (490,9) Ber. C 66,06 H 4,72 Gef. C 66,12 H 4,85

Merocyanine der 2-Phenyllepidinreihe.

[4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)] - [cyanessigester] - dimethinmerocyanin:

600 mg von Base XIII a und 0,25 ccm Cyanessigester (dest) in 20 ccm Alkohol lösen. Zur heissen Lösung 2 ccm Pyridin zugeben und bis zur Beendigung der Kondensation weiterkochen. Goldglänzende Blättchen. Schmp. 215-218° (aus Alkohol) Lösungsfarbe blaurot, $\lambda_{\max}$. 546 m μ (in Alkohol).

C₂₃H₂₀N₂O₂ (356,4) Ber. C 77,50 H 5,66 Gef. C 77,57 H 5,58

[4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)] - [malodinitril] - dimethinmerocyanin:

300 mg von Base XIII a und 70 mg Malodinitril werden in 4 ccm Pyridin gegeben und eine viertel Stunde erwärmt. In die heisse blaurote Lösung lässt man solange destilliertes Wasser hineintropfen, bis eine leichte Trübung entsteht. Die ausfallenden glänzenden Kuben lassen sich aus Eisessig umkristallisieren. Schmp. 261-263°, Lösungsfarbe blaurot, $\lambda_{\max}$. 541-542 m μ (in Alkohol).

C₂₁H₁₅N₃ (309,4) Ber. C 81,53 H 4,89 Gef. C 81,71 H 4,91

[4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)] - [phenyl-methylpyrazolon] - dimethinmerocyanin:

600 mg Base von XIII a und 250 mg umkristallisiertes Phenylmethylpyrazolon werden in 20 ccm Alkohol gelöst. Zur heissen Lösung gibt man ca. 2 ccm Pyridin und erhitzt während 20 Min. Grün glänzende Kristalle. Umkristallisieren aus Alkohol. Schmp. 279 - 280°. Lösungsfarbe rotblau, $\lambda_{\max}$. 572-574 m μ (in Alkohol).

C₂₈H₂₃ON₃ (417,5) Ber. C 80,55 H 5,55 Gef. C 80,64 H 5,57

[4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)] - [indandion] - dimethinmerocyanin:

600 mg Base von XIII a und 250 mg Indandion werden in 25 ccm Alkohol gelöst. Zur heissen Lösung gibt man 4 ccm Pyridin. Gelbgrün glänzende Kristalle (aus Alkohol). Schmp. 272-274°. Lösungsfarbe rotblau, $\lambda_{\max}$. 586 m μ (in Alkohol).

C₂₇H₁₉O₂N (389,4) Ber. C 83,27 H 4,92 Gef. C 82,88 H 4,98

[4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)] - [oxythionaphten]-dimethinmerocyanin:

150 mg wasserdampfdestilliertes Oxythionaphten und 300 mg Base von XIII a werden in 10 ccm Pyridin und 1 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. 15 Min. lang erhitzen. Glänzende Kristalle (aus Nitromethan). Schmp. 218-219°. Lösungsfarbe blau, λ_{max} . 650 m μ (in Alkohol).

C₂₆H₁₉ONS (393,6) Ber. S 8,14 Gef. S 8,11

[4-(1-Methyl-2-phenylchinolin)] - [p-nitrobenzylcyanid]-dimethinmerocyanin:

600 mg Base von XIIIa und 250 mg p-Nitrobenzylcyanid (kleiner Ueberschuss) werden zu 10 ccm Pyridin gegeben. 2 ccm Essigsäureanhydrid hinzugeben und während 30 Min. kochen. Glänzende Kristalle. Schmp. 247-249° (aus Alkohol). Lösungsfarbe blau, λ_{max} . 625 m μ (in Alkohol).

C₂₆H₁₉O₂N₃ (405,4) Ber. C 77,02 H 4,72 Gef. C 77,08 H 4,77

Cyanine der 4-Methylflavyliumreihe.

[4-(Flavylium)] - [4-(1-äthylchinolin)] - trimethincyaninjodid:

200 mg der Base XII Ib werden mit 200 mg Lepidiniumjodäthylat in 6 ccm Essigsäureanhydrid erwärmt. Grün glänzende Nadelchen. Schmp. 257-259° (aus Nitromethan) Lösungsfarbe blau, λ_{max} . 612 m μ (in Chloroform).

C₂₉H₂₄ONJ (529,4) Ber. C 65,79 H 4,75 Gef. C 65,63 H 4,83

[4-(Flavylium)] - [2-(1-methylchinolin)] - trimethincyaninperchlorat:

400 mg der Base XIIIb und 250 mg N-Methylchinaldiniumperchlorat werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid heiss gelöst. Zur heissen Lösung gibt man rasch 3 ccm Pyridin und erwärmt während einer halben Stunde. Blaue Nadelchen. Schmp. 271-273° (aus Nitromethan-Methanolgemisch 1 : 3) Lösungsfarbe blaurot (in Nitromethan) λ_{max} . 564-568 m μ .

C₂₈H₂₂O₅NCl (488) Ber. C 68,92 H 4,55 Gef. C 69,10 H 4,49

[4-(Flavylium)] - [2-(1,3,3-Trimethylindolenin)] - trimethincyaninperchlorat:

370 mg [2-(1,3,3-Trimethinindolenin)] - [anilido] - dimethincyaninperchlorat und 320 mg 1,4-Dimethylflavyliumperchlorat werden in 10 ccm Pyridin erhitzt. Wenn alles gelöst ist gibt man 2 ccm Essigsäureanhydrid zu und kocht weiter. Goldglänzende Nadelchen Schmp. 268-270° (aus Alkohol) Lösungsfarbe rotblau $\lambda_{\max}$. 590 m μ (in Alkohol).

C₂₉H₂₆O₅NC1 (504) Ber. C 69,11 H 5,20 Gef. C 69,14 H 5,17

[4-(Flavylium)] - [2-(1-methylbenzthiazol)] - trimethincyaninperchlorat:

250 mg der Base XIIIb und 150 mg 1,2-Dimethylbenzthiazolperchlorat werden in 7 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Zur heissen Lösung werden 2 ccm Pyridin gegeben. Rotblaue Nadelchen. Schmp. 245-248° (aus Nitromethan) Lösungsfarbe rotblau $\lambda_{\max}$. 568-570 m μ (in Alkohol).

C₂₆H₂₀O₅NC1S (493,9) Ber. C 63,22 H 4,08 Gef. C 63,28 H 4,19

[4-(Flavylium)] - [2-(1-methylbenzoxazol)] - trimethincyaninperchlorat:

In 8 ccm Essigsäureanhydrid werden 200 mg der Base XIIIb und 120 mg 1,2-Dimethylbenzoxazolperchlorat heiss gelöst. Zum heissen Gemisch werden 2 ccm Pyridin zugegeben. Goldglänzende Kristalle. Schmp. 260-262° (aus Alkohol) Lösungsfarbe blaurot $\lambda_{\max}$. 544-546 m μ (in Nitromethan)

C₂₆H₂₀O₆NC1 (477,9) Ber. C 65,34 H 4,22 Gef. C 65,41 H 4,28

Merocyanine der Flavyliumreihe.

[4-(Flavylium)] - [cyanessigester] - dimethinmerocyanin:

500 mg Base XIIIb und 0,15 ccm dest. Cyanessigester werden in 50 ccm Alkohol gelöst. Zur heissen Lösung gibt man 5 ccm Pyridin und rührt weiter. Rote Nadelchen. Schmp. 168-170° (aus Eisessig) Lösungsfarbe orangerot $\lambda_{\max}$. 474 m μ (in Alkohol)

$C_{22}H_{17}O_3N$ (343,4) Ber. C 76,95 H 4,99 Gef. C 76,75 H 5,05

[4-(Flavylium)] - [malodinitril]-dimethinmerocyanin:

100 mg Malodinitril und 500 mg Base XIIIb werden in ca 60 ccm Alkohol gelöst. Zur heißen Lösung werden 5 ccm Pyridin zuge-
tropft. Rotorange Blättchen. Schmp. 285-287° (aus Chlorbenzol),
Lösungsfarbe orangerot λ_{max} . 478 m μ (in Chlorbenzol).

$C_{20}H_{12}ON_2$ (296,3) Ber. C 81,06 H 4,08 Gef. C 81,13 H 4,19

[4-(Flavylium)] - [methylphenylpyrazolon]-dimethinmerocyanin:

250 mg Base XIIIb und 130 mg Phenylmethylpyrazolon werden in
20 ccm Alkohol mit 2-4 ccm Pyridin aufgekocht. Rombenförmige
Kristalle. Schmp. 241-242° (aus Nitromethan) Lösungsfarbe bräun-
lichrot (in Nitromethan) λ_{max} . 476 m μ .

$C_{27}H_{20}O_2N_2$ (404,4) Ber. C 80,18 H 4,98 Gef. C 80,12 H 4,85

[4-(Flavylium)] - [indandion]-dimethinmerocyanin:

In 20 ccm Alkohol gibt man 400 mg der Base XIII b und 150 mg
Indandion. Man bringt die Mischung kurz zum Sieden und fügt 5 ccm
Pyridin hinzu. Die Kondensation ist nach halbstündigem Kochen be-
endet. Goldglänzende Nadelchen. Schmp. 280-282° (aus Eisessig/Es-
sigsäureanhydrid) Lösungsfarbe blaurot λ_{max} . 526 m μ (in Nitro-
methan).

$C_{26}H_{16}O_3$ (376,4) Ber. C 82,96 H 4,28 Gef. C 82,99 H 4,28

[4-(Flavylium)] - [oxythionaphten]-dimethinmerocyanin.

In 20 ccm Alkohol gibt man 150 mg Oxythionaphten und 400 mg der
Base XIIIb. Nach dem Zufügen von 5 ccm Pyridin kocht man während
einer halben Stunde. Gelbglänzende Nadelchen. Schmp. 260-261°
(aus Nitromethan) Lösungsfarbe blaurot λ_{max} . 534 m μ (in Nitromethan).

$C_{25}H_{16}O_2S$ (380,4) Ber. 8,42 S Gef. 8,41 S

[4-(Flavylium)] - [p-nitrobenzylcyanid] - dimethinmerocyanin.

In 20 ccm Essigsäureanhydrid löst man 400 mg Base XIIIb und 150 mg p-Nitrobenzylcyanid. Zur heissen Lösung gibt man 5 ccm Pyridin. Die Kondensation ist nach einer viertel Stunde beendet. Dunkle Nadelchen. Schmp. 245-246° (aus Eisessig) Lösungsfarbe rostrot $\lambda_{\max}$. 492 m μ (in Nitromethan).

C₂₅H₁₆O₃N₂ (392,4) Ber. C 76,52 H 4,11 Gef. C 76,66 H 4,25

Anmerkungen:

- 1) Dissertat. Oskar Riester, Univ. Bonn 1937,
R. Wizinger, Angew. Chem. 51, 895 (1939).
- 2) Dissertat. Hans Rickli, Univ. Zürich 1945,
Dissertat. Rudolf Hoz, Univ. Basel 1956,
R. Wizinger, Chimia 8, 259 (1954).
- 3) Dissertat. Urs Arni, Univ. Basel 1956,
R. Wizinger u. U. Arni, Chem. Ber. 92, 2309 (1959).
- 4) R. Wizinger, Chimia 6, 243 (1952),
R. Wizinger u. H. von Tobel, Helv. Chim. Acta XL, 1305 (1957).
- 5) Dissertat. Hans Kling, Univ. Basel 1960.
- 6) E. Rosenhauer und Fr. Barlet, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2729 (1929)
- 7) S. z.B. L.G.S. Brooker, Frontiers in Chemistry, Vol. III, 102, Interscience Publishers, New York 1945.
- 8) Mit Nachdruck sei darauf hingewiesen, dass bei der Deutung dieser Abweichung vor allem bei Farbstoffen mit kurzer Methinkette Vorsicht am Platze ist. Ausser sterischen Momenten können auch andere Einflüsse, deren Natur noch nicht mit Sicherheit erkannt ist, das Bild verschleiern. In neuerer Zeit sind auch Abweichungen nach längeren Wellen beobachtet worden. (J. Nyss und A. Van Dormael, Bull. Soc. Chim. Belgique 65, 809 (1956), L. Soder und R. Wizinger, Helv. chim. Acta XLII, 1733, 1779 /
- 9) D.S. Tarbell, J. Amer. chem. Soc. 67, 1582 (1945). / (1959).

CURRICULUM VITAE

Als Sohn des Walter Haldemann und der Martha Haldemann geb. Baier wurde ich, Walter Haldemann, am 20. April 1925 in Basel geboren. Ich besuchte hier die Primarschule und anschliessend das Mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium bis zum Jahre 1943. Darauf absolvierte ich eine zweijährige Lehrzeit in der Gerberei Baader, Gelterkinden. Während der Lehre nahm ich in der Schule des Kaufmännischen Vereins Französisch-, Englisch-, Buchhaltungs-, Korrespondenz-, Stenographie- und Maschinenschreibunterricht. Ich hatte auch Gelegenheit Fachkurse für die Gerberei zu besuchen. Nach der Lehrabschlussprüfung als Gerber war ich noch für sechs Monate in der Gerberei M. Gimmel (Arbon) als Volontär tätig. Jetzt holte ich die Matura nach (Inst. Minerva Basel) und bestand im Herbst 1947 das Maturitätsexamen Typ C. Im Oktober 1947 begann ich das Chemiestudium an der Universität Basel. Als Nebenfächer wählte ich Botanik, Physik, physikalische Chemie. Ich besuchte bei folgenden Herren Professoren Vorlesungen und Kurse: Erlenmeyer, Brenner, Gantner, Geiger-Huber, Grob, Huber, W. Kuhn, H. Kuhn, Miescher, Reichstein, Schlittler, Speiser, Wizinger, Zickendraht und Zollinger.

Ende 1952 begann ich bei Herrn Prof. Dr. R. Wizinger mit der Dissertation über Flavolin- und Flavylumcyanine. Im Jahre 1954 konnte ich einen Chemiekurs an der Badischen Anilin und Sodafabrik in Ludwigshafen besuchen. Im Oktober 1955 konnte ich den praktischen Teil der Dissertation abschliessen. Vom April bis September 1956 war ich Assistent bei Prof. Dr. R. Wizinger.

